

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 45 801.8

Anmeldetag: 30. September 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen
unter Verwendung von alkoxylierten Alkinolen

IPC: C 23 F 1/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Wallner

Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen unter Verwendung von alkoxylierten Alkinolen

Beschreibung

5

Vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen durch Behandlung der metallischen Oberfläche mit einer Zusammensetzung, welche Wasser, mindestens eine Säure, ein Alkinalkoxylat sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Alkinalkoxylat zusammen mit einem Komplexbildner eingesetzt.

10

Beim Beizen wird die Oberfläche eines Materials mit einer Beize behandelt und dadurch auf chemischem Wege verändert. Hierbei werden unerwünschte Oberflächenschichten entfernt sowie gegebenenfalls Schutz- oder Effektschichten aufgebaut. Bei metallischen Oberflächen dient Beizen vor allem der Entfernung verschiedener Oxidschichten, wie beispielsweise Rost oder Zunderschichten, und/oder anderer Verunreinigungen wie beispielsweise Fetten, Ölen oder Kalk von der Oberfläche und/oder zum Aktivieren und/oder Schützen der Oberfläche. Ein Beispiel für eine Schutzbehandlung ist eine saure Phosphatierung einer Eisen- oder Stahloberfläche. Wesentliches Element ist auch hier ein Beizangriff auf das Metall. Bei einer Phosphatierung mit einer sauren Zn-Phosphatlösung werden durch den Beizangriff der Säure auf das Metall unmittelbar an der Metalloberfläche viele H^+ -Ionen verbraucht, wodurch der pH-Wert lokal ansteigt. Erst hierdurch wird das Löslichkeitsprodukt für Zinkphosphat überschritten, so dass sich Zinkphosphat in dünner Schicht auf der Oberfläche abscheidet.

15

20

25

Zum Beizen werden wässrige, anorganische oder organische Säuren, insbesondere Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure sowie in der Regel Hilfsmittel, wie beispielsweise Tenside eingesetzt. Wenngleich die Säure die Oberflächenschichten sowie gegebenenfalls auch das Metall selbst angreifen soll, ist es in aller Regel unerwünscht, wenn zu große Mengen Metall gelöst werden. Zum Einen wird hierbei viel Beizsäure verbraucht und die Beize mit gelösten Metallionen verunreinigt. Das Beizbad muss dementsprechend häufig erneuert werden. Zum anderen kann aber auch die Oberfläche - insbesondere bei Eisen oder Nickel- durch sogenannte Wasserstoffversprödung beschädigt werden. Daher werden Zubereitungen zum Beizen üblicherweise Beizinhibitoren zugesetzt, die das Auflösen des Grundmaterials verhindern oder zumindest stark verlangsamen sollen, ohne die Auflösung der Oberflächenschichten wesentlich zu behindern. Beizen unter Verwendung von Inhibitoren wird auch gelegentlich „Sparbeizen“ genannt.

30

35

40

Es ist bekannt, als Beizinhibitoren Alkinole, wie beispielsweise 2-Butin-1,4-diol, 1-Propin-3-ol oder 1-Ethynyl-Cyclohexanol einzusetzen. Beispielhaft sei auf US 3,658,720, US 3,969,260 oder JP-A 60-208 487 verwiesen. WO 99/32687 offenbart

2

die Verwendung von 2-Butin-1,4-diol als Inhibitor bei der saueren Phosphatierung von einseitig verzinktem Stahlband.

5 Bei Umgang mit Alkinolen muss besondere Vorsicht gewahrt werden. 2-Butin-1,4-diol und 1-Propin-3-ol sind als toxisch bzw. krebserzeugend eingestuft.

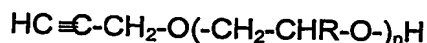
Alkinalkoxylate sind prinzipiell bekannt, beispielsweise aus DE-A 22 41 155. Sie werden unter anderem als Glanzzusätze bei der galvanischen Abscheidung von Nickel oder Cobalt eingesetzt, wie von US 3,804,727, 3,814,674 oder US 4,832,802 offenbart.
10 Alkoxylierte Alkinole sind nicht als toxisch oder krebserzeugend eingestuft.

US 3,004,925 offenbart die Verwendung von ethoxylierten Butindiol-Derivaten sowie ethoxylierten Propinol-Derivaten als Korrosionsinhibitor in wässrigen Lösungen. Die OH-Gruppen sind jeweils mit $-(CH_2-CH_2O)_x$ -Gruppen modifiziert, wobei x den Wert von 3 bis 25 aufweist. Weiterhin weisen die offenbarten Alkinole zusätzlich eine oder mehrere Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- und Aralkylgruppen auf. Unsubstituiertes Butindiol oder Propargylalkohol ist nicht offenbart.
15

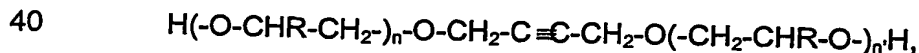
US 5,215,675 offenbart Zusammensetzungen zum Entfernen von Lacken von Oberflächen, welche 10 bis 50 % Wasser, 3 bis 15 % eines Peroxids sowie 40 bis 70 % Ethyl-
20 lactat aufweisen. Die Zusammensetzung kann weiterhin optional auch ethoxyliertes Butindiol als Korrosionsinhibitor sowie eine Säure aufweisen. In einer weiteren Ausführungsform wird eine Zusammensetzung offenbart, die 55 bis 60 % Butyrolacton, 30 bis 32 % wässriges Wasserstoffperoxid, 9,5 % Ameisensäure, 1% ethoxyliertes Butandiol,
25 0,5 % Na_4EDTA sowie 4 % Tenside umfasst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen bereit zu stellen, bei dem Butindiol oder Propinol durch geeignete Ersatz-
30 stoffe ersetzt sind, und bei dem dennoch eine bessere Beizinhibierung erzielt wird. Demgemäß wurde ein Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen gefunden, bei dem man die metallische Oberfläche mit einer sauren wässrigen Zubereitung behandelt, welche mindestens die folgenden Komponenten umfasst:

- 35 (a) 60 bis 99,99 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
(b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkinalkoxylates der allgemeinen Formel



oder



3

wobei die Reste R jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl und die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 10 stehen, sowie

(c) 0 bis 38 Gew. % eines oder mehrerer Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Beizinhibitor in Kombination mit einem wasserlöslichen Komplexbildner eingesetzt.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich zum Beizen metallischer Oberflächen verschiedenster Art eingesetzt werden. Bei den Metallen kann es sich um reine Metalle wie auch um Legierungen handeln. Beispiele umfassen Oberflächen aus Eisen, Gusseisen, Stahl, Nickel, Zink, Messing oder Aluminium, wobei jeweils die oberste Metallschicht, welche in direkten Kontakt mit der Zubereitung tritt, gemeint ist. Bei der
- 15 metallischen Oberfläche kann es sich beispielsweise auch um oberflächenvergütete Stähle, wie heiß- oder galvanisch verzinkte Stähle handeln. Das Verfahren ist insbesondere zum Beizen von Oberflächen aus (Guss-) Eisen, Stahl oder Aluminium geeignet, ganz besonders bevorzugt für Stahloberflächen. Das Verfahren ist insbesondere zum Beizen der Oberfläche von Bandmetallen, wie beispielsweise Stahl- oder Aluminiumbändern geeignet.
- 20

- Bei den metallischen Oberflächen kann es sich sowohl um Außenflächen metallischer Materialien handeln, wie beispielsweise die Oberfläche von metallischen Bändern, Blechen oder auch unregelmäßig geformten Werkstücken wie beispielsweise Maschinenteile. Es kann sich aber auch um Innenflächen handeln, wie beispielsweise die inneren Flächen von Rohrleitungen, Kesseln, chemischen Anlagen oder dergleichen.
- 25

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Beizen werden unerwünschte Oberflächenschichten und Verunreinigungen entfernt sowie gegebenenfalls Schutz- und/oder Effektschichten aufgebaut. Der Begriff „Beizen“ schließt das Phosphatieren von metallischen Oberflächen mit ein. Bei unerwünschten Oberflächenschichten kann es sich insbesondere um anorganische Schichten, beispielsweise weitgehend oxidische Schichten wie Rostschichten, Zunderschichten oder um Schichten handeln, die beim Walzen von Metallen, beispielsweise von Stahl gebildet werden. Es kann sich auch um
- 30 zum temporären Korrosionsschutz aufgetragenen Schichten handeln, wie beispielsweise Phosphatschichten oder um Schichten anderer Materialien, beispielsweise Carbonschichten wie Kalkschichten oder Patinaschichten. Bei unerwünschten Schichten kann es sich weiterhin auch um dünne Schichten organischer Materialien wie beispielsweise Fett- oder Ölschichten handeln.
- 35
- 40

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Zubereitung umfasst als Komponente (a) Wasser sowie mindestens eine Säure in einer Menge von zusammen 60 – 99,99 Gew. %. Die Prozentangaben beziehen sich hier und im Folgenden immer auf die Menge aller Komponenten der Zubereitung.

5

Bevorzugt beträgt die Gesamtmenge von Wasser und Säure 70 bis 99,99 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 80 bis 99,99 Gew. %.

10

Bei der Säure kann es sich um eine anorganische Säure wie beispielsweise Salzsäure, hypo- und chlorige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder phosphorige Säure oder auch um eine organische Säure wie beispielsweise Ameisensäure, Methansulfonsäure, Essigsäure, Zitronensäure oder Amidosulfonsäure handeln. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Säuren eingesetzt werden, beispielsweise Gemische aus Salzsäure und Phosphorsäure. Bevorzugt handelt es sich bei der Säure um Salzsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Phosphorsäure.

15

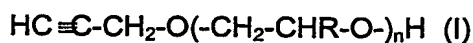
20

Die jeweilige Menge an Wasser und Säure richtet sich einerseits nach dem gewünschten Einsatzzweck der Zubereitung und auch nach Art der Säure. Während bei der Verwendung von Phosphorsäure das Lösemittel in besonderen Fällen ausschließlich aus konzentrierter (d.h. 85 %iger) Phosphorsäure bestehen kann, so sind bei Verwendung anderer Säuren als Phosphorsäuren stärkere Verdünnungen vorteilhaft. Sofern von Phosphorsäure verschiedene Säuren eingesetzt werden, umfasst die Zubereitung in der Regel mindestens 50 Gew. % Wasser, bevorzugt mindestens 60 Gew. % Wasser. Die Gesamtmenge an Wasser in der Zubereitung berechnet sich hierbei als Summe aus dem Wasser, welches zusammen mit der Säure zugegeben wird, und aus dem welches in reiner Form oder in Form von Lösungen anderer Materialien zugegeben wird.

25

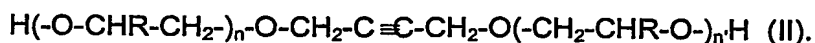
30

Bei der Komponente (b) in der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Zubereitung handelt es sich um 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkinalkoxylates der allgemeinen Formel



35

oder



40

Die Indices n und n' steht unabhängig voneinander für 1 bis 10. Es ist dem Fachmann bekannt, dass derartige Alkoxygruppen insbesondere durch Oxalkylierung oder ausgehend von technischen Polyglykolen erhältlich sind. Die genannten Werte für n stehen somit für durchschnittliche Kettenlängen, wobei der Durchschnittswert selbstverständ-

5

lich nicht eine natürliche Zahl sein muss, sondern auch eine beliebige rationale Zahl sein kann. Bevorzugt handelt es sich bei n und n' um eine Zahl von 1 bis 3.

Die Reste R in (I) und (II) stehen jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl.

- 5 Bei den Alkylenoxygruppen kann es sich um ausschließlich von Ethylenoxid-Einheiten abgeleitete Gruppen handeln oder um ausschließlich von Propylenoxid abgeleiteten Gruppen. Selbstverständlich kann es sich aber auch um Gruppen handeln, die sowohl Ethylenoxid-Einheiten wie Propylenoxid-Einheiten aufweisen.

- 10 Bevorzugt handelt es sich um Polyoxypropyleneinheiten

Selbstverständlich können auch Mischungen von (I) und (II) und/oder Mischungen verschiedener Verbindungen (I) oder verschiedener Verbindungen (II) eingesetzt werden. Bevorzugt wird Verbindung (I) eingesetzt.

- 15 Bevorzugt werden 0,05 bis 2 Gew. % (I) und/oder (II) eingesetzt und besonders bevorzugt 0,075 bis 1,5 Gew. % und besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew. %. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf die einsatzfertige Zusammensetzung. Es ist selbstverständlich möglich, zunächst ein Konzentrat herzustellen, welches erst vor Ort auf
- 20 die gewünschte Konzentration verdünnt wird.

- Die Menge an (I) und/oder (II) hängt auch von der Art und Menge der eingesetzten Säure ab und der Temperatur ab, bei der die Zubereitung eingesetzt werden soll. Je höher die Säurekonzentration, desto höher sollte im Regelfalle auch die jeweils verwendete Konzentration des Beizinhibitors (I) und/oder (II) sein. Je höher die Temperatur, desto höher sollte im Regelfalle auch die Temperatur sein. Zum Einsatz bei Raumtemperatur haben sich die im Folgenden angegebenen Mengen besonders bewährt:
- 25

Menge an Säure [Gew. %]	Beizinhibitor [Gew. %]
5	0,03 - 0,1
10	0,05 - 0,2
15	0,1 - 0,3
20	0,15 - 0,4

- 30 Die eingesetzten Verbindungen sind in bekannter Art und Weise durch Oxalkylierung von Butindiol oder Propargylalkohol erhältlich, wie beispielsweise in DE-A 22 41 155 oder US 3,814,674 beschrieben.

- Die zum Verfahren eingesetzte Zubereitung umfasst im Regelfalle weiterhin einen oder
- 35 mehrere Zusatz- bzw. Hilfsstoffe, auch wenn deren Zusatz nicht in jedem Falle absolut zwingend ist.

6

Die Menge derartiger Zusätze beträgt 0 bis 38 Gew. %, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew. % und besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew. %.

Bei Hilfsstoffen handelt es sich insbesondere um 0,01 Gew. % bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 Gew. % und besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew. % der oberflächenaktiven Substanz eingesetzt. Beispiele geeigneter oberflächenaktiver Substanzen umfassen übliche anionische, kationische oder nichtionische Tenside.

10 Als nichtionische Tenside eignen sich dabei vor allem:

- 15 - Alkoxylierte C_8 - C_{22} -Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate und Guerbet-alkoholethoxylate: Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgen. Es können Blockcopolymerisate oder statistische Copolymere vorliegen. Pro mol Alkohol enthalten sie üblicherweise 2 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.
- 20 - Alkylphenolalkoxylate, insbesondere Alkylphenoethoxylate, die C_8 - C_{14} -Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxid/mol enthalten.
- Alkylpolyglucoside, die C_8 - C_{22} -, vorzugsweise C_{10} - C_{18} -Alkylketten und in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5, Glucosideinheiten enthalten.
- 25 - N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.

30 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise:

- Sulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, insbesondere C_9 - C_{11} -Alkoholsulfate, C_{12} - C_{14} -Alkoholsulfate, C_{12} - C_{18} -Alkohol-sulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.
- 35 - Sulfatierte alkoxylierte C_8 - C_{22} -Alkohole (Alkylethersulfate): Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C_8 - C_{22} -, vorzugsweise einen C_{10} - C_{18} -Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alk-oxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid.
- 40

7

- Lineare C₈-C₂₀-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.
- Alkansulfonate, insbesondere C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate.
- Seifen, wie die Na- und K-Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

5

10

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen sind dabei z.B. Alkalimetallionen, wie Natrium, Kalium und Lithium, und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)-ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

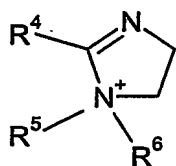
Als besonders geeignete kationische Tenside seien genannt:

15

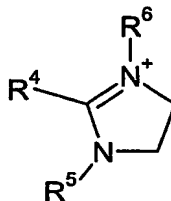
- C₇-C₂₅-Alkylamine;
- N,N-Dimethyl-N-(hydroxy-C₇-C₂₅-alkyl)ammoniumsalze;
- mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C₇-C₂₅-alkyl)dimethylammoniumverbindungen;
- Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C₈-C₂₂-Carbonsäuren verestert sind;
- Imidazolinquats, insbesondere 1-Alkylimidazoliniumsalze der Formeln III oder IV

20

25



III



IV

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

30

- R⁴ C₁-C₂₅-Alkyl oder C₂-C₂₅-Alkenyl;
 R⁵ C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxy-C₁-C₄-alkyl;
 R⁶ C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl oder ein Rest R⁴-(CO)-X-(CH₂)_p-
 (X:-O- oder -NH-; p: 2 oder 3),

35

wobei mindestens ein Rest R⁴ C₇-C₂₂-Alkyl ist.

Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Tenside eingesetzt werden. Der Fachmann trifft unter den oberflächenaktiven Substanzen je nach der gewünschten Anwendung eine geeignete Auswahl. Rezepturvorschläge können der einschlägigen Literatur entnommen werden, beispielsweise der Technischen Information der
5 BASF AG „Technische Reinigungsmittel“, Ausgabe Januar 1993.

Bevorzugt werden nichtionische Tenside eingesetzt.

10 Besonders bevorzugt umfasst die eingesetzte Zubereitung einen oder mehrere wasserlösliche Komplexbildner als weitere Komponenten. Die Komplexbildner wirken synergistisch mit dem Beizinhibitor zusammen. Es wurde gefunden, dass Komplexbildner als Zusatz zu Beizsäuren den Abtrag von Metall beschleunigen. Werden sie jedoch in Kombination mit den erfindungsgemäß als Beizinhibitoren eingesetzten alkoxylierten Alkinolen eingesetzt, wird die inhibierende Wirkung des Beizinhibitors durch den Kom-
15 plexbildner nicht vermindert, sondern im Gegenteil sogar noch verstärkt. In Versuchen konnte die inhibierende Wirkung durch den Zusatz eines Komplexbildners um bis 60% verbessert werden.

20 Bei dem Komplexbildner handelt es sich um einen wasserlöslichen, mindestens zweizähnigen Liganden, der in der Lage ist Chelatkomplexe zu bilden. Der Ligand umfasst saure Gruppen, bevorzugt COOH-Gruppen. Im Regelfalle weist der Komplexbildner zumindest zwei COOH-Gruppen auf. Bevorzugt handelt es sich um einen zwei- bis sechszähnigen Liganden, besonders bevorzugt um einen zwei- bis vierzähnigen Li-
25 ganden. Dem Fachmann ist bekannt, dass die koordinierenden Gruppen in einem chelatbildenden Liganden so angeordnet sind, dass der Ligand zusammen mit dem Metall einen oder auch mehrere Ringe ausbilden kann, insbesondere Fünfringe.

30 Der Ligand kann darüber hinaus noch andere Atome bzw. Gruppen aufweisen, welche zur Ausbildung koordinativer Bindungen zu Metallionen befähigt sind. Zu nennen sind hier insbesondere OH-Gruppen und stickstoffhaltige Gruppen wie primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen. Bevorzugt sind tertiäre Aminogruppen.

Bei zur Ausführung dieser Erfindung bevorzugten Komplexbildnern handelt es sich um Liganden, die sich von primäre Aminogruppen aufweisenden Verbindungen ableiten,
35 bei denen die H-Atome an der Aminogruppe durch $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppen substituiert sind. Beispiele umfassen Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) oder Methylglycindiessigsäure (MGDA). Bevorzugt werden zur Ausführung der vorliegenden Erfindung Ethylendiamintetraessigsäure und Methylglycindiessigsäure eingesetzt, und ganz besonders bevorzugt ist Methylglycindiessigsäure. Die
40

Komplexbildner können in Form von Säuren oder auch in Form von Salzen eingesetzt werden.

5 Dem Fachmann auf dem Gebiet wasserlöslicher Komplexbildner ist bekannt, dass die Löslichkeit COOH-Gruppen-haltiger Komplexbildner in Wasser vom pH-Wert abhängig sein kann. Als Bezugspunkt soll daher jeweils der für den jeweiligen Einsatzzweck gewünschte pH-Wert gewählt werden. Ein Komplexbildner, welcher bei einem bestimmten pH-Wert eine nicht ausreichende Löslichkeit für den vorgesehenen Einsatzzweck hat, kann bei einem anderen pH-Wert eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.

10

Falls vorhanden, wird der Komplexbildner im Regelfalle in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew. % eingesetzt. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 Gew. % und besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew. % eingesetzt

15

Das Gewichtsverhältnis von Komplexbildner zum Beizinhibitor beträgt im Regelfalle 100:1 bis 1:100, bevorzugt 50:1 bis 1:50 und besonders bevorzugt 5:1 bis 1:10.

In Abhängigkeit von der Säurekonzentration haben sich zum Einsatz bei Raumtemperatur die folgenden Mengen besonders bewährt:

Menge an Säure [Gew. %]	Beizinhibitor [Gew. %]	Komplexbildner [Gew. %]
5	0,01 - 0,05	0,01-0,05
10	0,01 - 0,1	0,01-0,5
15	0,05 - 0,2	0,01-1
20	0,1 - 0,25	0,01-1

20

Der pH-Wert der Zusammensetzung wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck bestimmt. Er kann durch die Art und Menge der Säure sowie ggf. weitere Komponenten je nach dem gewünschten Anwendungszweck eingestellt werden. Zur Stabilisierung des pH-Wertes können auch geeignete Puffersysteme, z.B. Phosphat-Puffer oder Citrat-Puffer eingesetzt werden. Im Regelfalle beträgt der pH-Wert 0 bis weniger als 7, bevorzugt 6,5 bis 2 und besonders bevorzugt 3 bis 6.

25

Besonders bevorzugt zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Zubereitung, welche

- 30 (a) 60 bis 99,97 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
(b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines der besagten Alkinalkoxylate,
(c) 0,01 bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz, sowie
(d) 0,01 bis 10 Gew. % mindestens eines der besagten chelatbildenden Komplexbildner umfasst.

10

Ganz besonders bevorzugt betragen die Mengen: (a) 70 bis 98,9 Gew. %, (b) 0,1 bis 2 Gew. %, (c) 0,5 bis 15 Gew. %, sowie (d) 0,5 bis 10 Gew. %.

5 Die eingesetzte Zubereitung kann je nach dem gewünschten Einsatzzweck auch noch weitere Komponenten bzw. Hilfsmittel umfassen.

10 Um das Entfernen von Fetten bei einer Beizentfettung zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, der Zusammensetzung geringe Mengen von mit Wasser mischbaren organischen Lösemitteln zuzusetzen. Die Menge optional zugesetzter organischer Lösemittel liegt im Regelfalle bei 0 bis 10 Gew. %. Beispiele geeigneter, mit Wasser mischbarer Lösemittel umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol.

15 Beispiele weiterer Hilfsmittel umfassen beispielsweise Schaumdämpfer wie beispielsweise Polypropoxylate oder Silikonether. Art und Menge zusätzlicher Komponenten oder Hilfsmittel werden vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck bestimmt. Die Menge optional zugesetzter weiterer Hilfsmittel liegt im Regelfalle bei 0 bis 5 Gew. %.

20 Formulierungen zum Phosphatieren umfassen neben den oben genannten Bestandteile Zn-Ionen, Phosphationen sowie ggf. weitere Komponenten wie Fluorid- insbesondere komplexe Fluoride, Beschleuniger wie beispielsweise Nitrit-Ionen oder weitere Metallionen wie Mangan-, Kupfer-, Magnesium- oder Nickelionen. Saure Formulierungen zum Phosphatieren sind beispielsweise in WO 99/32687, DE-A 199 23 084 oder DE-A 197 23 084 offenbart.

30 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die metallische Oberfläche mit der wässrigen Zubereitung in Kontakt gebracht, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder Aufwalzen. Nach einem Tauchprozess kann man zum Entfernen überschüssiger Behandlungslösung das Werkstück abtropfen lassen; bei Blechen, Metallfolien oder dergleichen lässt sich überschüssige Behandlungslösung aber beispielsweise auch abquetschen.

35 Es können selbstverständlich auch metallische Oberflächen im Inneren von Anlagen behandelt werden. Innenbeläge in Kesseln, Rohrleitungen oder dergleichen können entfernt werden, indem man die Anlage mit der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung füllt oder damit spült. Die Auflösung von Belägen kann beschleunigt werden, indem man die Zubereitung in der Anlage umpumpt.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren kann optional noch einen oder mehrere Vorbehandlungsschritte umfassen. Beispielsweise kann die metallische Oberfläche vor dem Bei-

zen mit der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung gereinigt werden, z.B. um Fette oder Öle zu entfernen. Dies ist insbesondere bei einer Phosphatierung regelmäßig empfehlenswert.

- 5 Weiterhin kann das Verfahren optional Nachbehandlungsschritte umfassen. Zu nennen sind hier insbesondere Spülschritte, bei denen die behandelte Oberfläche mit geeigneten Reinigungsflüssigkeiten, insbesondere Wasser, nachgespült wird, um beispielsweise Reste der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung von der Oberfläche zu entfernen.

10

Es kann sich auch um sogenannte „No-rinse“ Prozesse handeln, bei der die Behandlungslösung unmittelbar nach dem Aufbringen ohne Abspülen direkt in einem Trocknen-Ofen eingetrocknet wird.

15

Die Behandlung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Ein kontinuierliches Verfahren eignet sich insbesondere zum Behandeln von Bandmetallen. Das Metallband wird hierbei durch eine Wanne oder eine Sprühvorrichtung sowie optional durch weitere Vor- oder Nachbehandlungsstationen gefahren.

20

Temperatur und Zeitdauer der Behandlung werden vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck festgelegt. Höhere Temperatur beschleunigt einerseits den Beizangriff auf zu lösende Schichten, andererseits aber auch genauso den Beizangriff auf das Metall selbst. Im allgemeinen liegt die Temperatur der Behandlung bei 20 bis 80°C, ohne dass die Erfindung damit auf diesen Bereich beschränkt sein soll.

25

Die Behandlungsdauer kann bei 1 s bis zu mehreren Stunden liegen. Üblicherweise ist die Behandlungsdauer bei höheren Temperaturen kürzer als bei tieferen Temperaturen.

30

Beim Beizen von Stahlbändern hat sich eine Temperatur von 60 bis 80°C, beispielsweise 70°C, bei Kontaktzeiten von 1 bis 10 s besonders bewährt. Für Stahlbänder eignen sich insbesondere schwefel- oder salzsaure Beizen.

35

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der Beizangriff auf das Metall deutlich stärker inhibiert, als dies unter Verwendung von nicht alkoxylierten Beizinhibitoren der Fall ist. Komplexbildner wirken synergistisch mit den alkoxylierten Beizinhibitoren zusammen und vermindern den Beizangriff nochmals deutlich.

12

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren:

Verwendete Abkürzungen:

5	PA:	Propargylalkohol
	BDA:	2-Butin-1,4-diol
	EO:	Ethylenoxid
	PO:	Propylenoxid
	PA – n EO:	Propargylalkohol, mit durchschnittlich n Ethylenoxideinheiten
10		ethoxyliert
	PA – n PO:	Propargylalkohol, mit durchschnittlich n Propylenoxideinheiten
		propoxyliert
	BDA – n EO:	2-Butin-1,4-diol, mit durchschnittlich n Ethylenoxideinheiten
		ethoxyliert
15	BDA – n PO:	2-Butin-1,4-diol, mit durchschnittlich n Propylen-oxideinheiten
		propoxyliert

Herstellung der Beizinhibitoren:

- 20 Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten alkoxylierten erfolgte in Anlehnung an die in DE-A 22 41 155 offenbarte Vorschrift.

Im Folgenden wird die Herstellung eines Ethylenoxidadduktes ausgehend von Propargylalkohol exemplarisch dargestellt.

- 25 Ethoxylierter Propargylalkohol (PA – 2 EO)

- 30 In einem 6l Druckreaktor mit Ankerrührer, Temperaturkontrolle und Stickstoffeinleitung, werden 1200 g Propargylalkohol mit 24g Triphenylphosphin und mit 2 Äquivalenten Ethylen- bzw. Propylenoxid innerhalb von 12h unter Stickstoffatmosphäre zwischen 55-65°C umgesetzt.

Eingesetzte Zubereitungen:

- 35 Für die Beispiele wurden die folgenden Lösungen eingesetzt:

Reiniger

Lösungen 1 bis 3

40

Es wurden jeweils Lösungen aus Korrosionsinhibitor (falls vorhanden) sowie Komplexbildner (falls vorhanden) in Wasser angesetzt. Die Mengen von Korrosionsinhibitor

13

sowie Komplexbildner sind jeweils in den Tabellen 1 bis 4 angegeben. Der pH-Wert wurde jeweils mit einer Säure eingestellt. Die Gesamtmenge betrug jeweils 100 g.

- 5 Lösung 1 mit 15%iger HCl auf pH 3,5 eingestellt
 Lösung 2 mit konz. H_2SO_4 auf pH 1 eingestellt
 Lösung 3 mit konz. H_3PO_4 auf pH 3,5 eingestellt

Beizentfetter

Lösung 4	1 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	3 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C_{13} -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten
	0,2 g	anionisches Tensid: Saurer Phosphorsäureester eines Fettalkoholalkoxyates
	50 g	HCl konz. (37% HCl)
	45,8 g	Wasser
	Wassergehalt:	77,3 %
	Gehalt Wasser + Säure:	95,8 %

Lösung 4a wie Lösung 4, zusätzlich 0,2 Gew. % Methylglycindiessigsäure, (0,2 Gew.% Wasser weniger)

Lösung 5	1 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	3 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C_{13} -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten
	3 g	3-Nitrobenzolsulfonsäure
	0,5 g	Alkylphenolethersulfat, Na-Salz, 40%ig
	50 g	HCl konz. (37% HCl)
	42,5 g	Wasser
	Wassergehalt:	74,3 %
	Gehalt Wasser + Säure:	92,8 %

14

Lösung 6	2 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	0,5 g	nichtionisches Tensid: Oleylamin, ethoxyliert, durchschnittlich 12 EO-Einheiten
	0,5 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C ₁₃ -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten
	25 g	H ₂ SO ₄ konz. (96%)
	72 g	Wasser
Wassergehalt:		73 %
Gehalt Wasser + Säure:		97 %

Saure Entroster

Lösung 7	1 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	12 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten
	5 g	Dodecylbenzolsulfonsäure
	40 g	H ₃ PO ₄ konz. (85%)
	42 g	Wasser
Wassergehalt:		48 %
Gehalt Wasser + Säure:		82 %

Lösung 7a wie Lösung 7, zusätzlich 0,2 Gew. % Methylglycindiessigsäure, (0,2 Gew.% Wasser weniger)

Saure Reiniger

Lösung 8	5 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	8 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C ₁₃ -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 12 EO-Einheiten
	50 g	H ₃ PO ₄ konz. (85%)
	37 g	Wasser
Wassergehalt:		44,5 %
Gehalt Wasser + Säure:		87 %

Allgemeine Versuchsvorschrift:

1. Messprinzip:

5 Definierte Prüfbleche aus St 1.0037, Al 99,9 oder Zn 99,8 werden jeweils in eine konstante Prüflösung (siehe Lösungen 1-7) für 1h bzw. 24h bei Raumtemperatur eingetaucht und der flächenbezogene Massenverlust mittels Differenzwägung gravimetrisch bestimmt.

10 Die Vorbereitung bzw. Reinigung der Bleche erfolgt nach ISO 8407 materialspezifisch und ist hier für St1.0037 explizit aufgeführt.

2. Vorbereitung der Bleche:

15 *Entfettung:* In einer Kunststoffwanne mit zwei flächigen Elektroden (Edelstahl oder Graphit), die größer als das Prüfblech sind wird eine Lösung des Entfettungsbads folgender Zusammensetzung eingesetzt:

20 g NaOH
20 22 g Na₂CO₃
16 g Na₃PO₄*12 H₂O
1 g Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
0,5 g nichtionisches Tensid: Alkylphenol, ethoxyliert, durchschnittlich
10 10 EO-Einheiten in ca. 940 ml VE-Wasser.

25 Dabei wird NaOH, Na₂CO₃ und Na₃PO₄ in VE-Wasser nacheinander unter Rühren gelöst. Parallel wird EDTA und das Tensid getrennt in VE-Wasser vorgelöst, wobei dies bei der Tensidlösung bei einer Temperatur von 50°C erfolgt. Die Lösungen von EDTA und Tensid werden anschließend zu der Natronlauge-Lösung
30 in einem Messzylinder gegeben und nach Abkühlen mit VE-Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

Entrostung: In einer Kunststoffwanne mit zwei flächigen Elektroden, die größer als das Prüfblech sind wird eine Lösung des Entrostungsbads folgender Zusammensetzung eingesetzt: 100 g Diammoniumcitrat in 1000 ml Wasser
35

Ein Stahlblech der Größe 50 mm x 20 mm x 1 mm wird mit einem Papierlappen abgewischt und bei 10 Volt in das Entfettungsbad zwischen den Elektroden eingetaucht und als Kathode geschaltet. Die Spannung wird so justiert, dass der
40 Strom 1A beträgt. Nach zehn Sekunden wird das Stahlblech herausgenommen und fünf Sekunden unter fließendem Wasser gespült.

16

Das Stahlblech wird bei 10 V in das Entrostungsbad zwischen den Elektroden eingetaucht und als Kathode geschaltet. Die Spannung wird so justiert, dass der Strom 1A beträgt. Nach drei Minuten wird das Stahlblech herausgenommen und fünf Sekunden unter fließendem VE-Wasser gespült, mit Luft abgeblasen und unmittelbar zur Prüfung eingesetzt.

3. Beiztests

Das Metallblech der Größe 50 mm x 20 mm x 1 mm wird elektrolytisch entfettet und entrostet.

Mit der Analysenwaage wird die Anfangsmasse bestimmt. Das Metallblech wird unmittelbar nach der Wägung verwendet. Das vorbereitete Metallblech wird schräg in eine 200ml Glasflasche mit Prüflösung gestellt. Der Winkel zwischen Stahlblech und Boden beträgt 35°. Die Glasflasche wird fest verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Während der Lagerung wird die Glasflasche alle 6h einmal kurz geschüttelt.

Das Metallblech wird aus der Lösung genommen, mit VE-Wasser abgespült, mit Stahlwolle abgebürstet, mit VE-Wasser abgespült und mit Luft trocken geblasen. Anschließend wird die Masse bestimmt.

Der gravimetrische Beiztest wird als Zehnfachbestimmung durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Parallel zu dem Test wurde eine Zehnfachbestimmung ohne Beizinhibitor und mit But-2-in-1,4-diol bzw. Propagylalkohol als Beizinhibitor durchgeführt.

4. Auswertung der Ergebnisse

Für jedes Metallblech wird die Differenz zwischen erster und zweiter Wägung in mg/cm² notiert (Δm_{Probe}). Zusätzlich kann die Effizienz E des Wirkstoffs angegeben werden, durch die der Masseverlust Δm_{Probe} in Bezug zum Masseverlust beim Korrosionstest ohne Inhibitor Δm_0 gesetzt wird. Es gilt

$$E = (\Delta m_0 - \Delta m_{\text{Probe}}) / \Delta m_0$$

Ein max. Inhibierungseffizienz kann demzufolge 1 (kein Metallabtrag), 0 (in VE-Wasser) betragen, sie kann aber auch < 0 sein, falls die Additivierung zu einer beschleunigten Korrosion führt.

Beispiele:

Tests ohne Komplexbildner

5 Beispiele 1 bis 8, Vergleichsbeispiele 1 bis 3

10 Für die Versuche wurde Lösung 1 eingesetzt (HCl, pH 3,5). Der flächenbezogene Metallabtrag bei 30°C nach 1h bzw. 24 h sowie die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bestimmt. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Beizinhibitoren in den angegebenen Mengen eingesetzt. Ein Komplexbildner war bei diesen Versuchen nicht zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

15 Beispiele 9 und 10, Vergleichsbeispiele 4 und 5

20 Für die Versuche wurde Lösung 2 eingesetzt (H₂SO₄, pH 1). Der flächenbezogene Metallabtrag bei 30°C nach 1h bzw. 24 h sowie die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bestimmt. Es wurden die in Tabelle 2 angegebenen Beizinhibitoren in den angegebenen Mengen eingesetzt. Ein Komplexbildner war bei diesen Versuchen nicht zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Synergistische Mischung mit Komplexbildner

25 Beispiele 11 bis 18, Vergleichsbeispiele 6 und 7

30 Für die Versuche wurde Lösung 1 eingesetzt (HCl, pH 3,5). Die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bei Raumtemperatur nach 1h bestimmt. Es wurden die in Tabelle 3 angegebenen Beizinhibitoren und Komplexbildner in den angegebenen Mengen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Beispiele 19 bis 30, Vergleichsbeispiele 8 bis 10

35 Für die Versuche wurde Lösung 3 eingesetzt (HCl, pH 3,5). Die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bei Raumtemperatur nach 1 h bestimmt. Es wurden die in Tabelle 4 angegebenen Beizinhibitoren und Komplexbildner in den angegebenen Mengen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

40

Beispiele 31 bis 42, Vergleichsbeispiele 11 bis 15

5 Für die Versuche wurden die Lösungen 4 bis 8 eingesetzt (siehe oben). Die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bei Raumtemperatur nach 1 h bestimmt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Beizinhibitoren und Komplexbildner in den angegebenen Mengen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 1: Test mit Lösung 1 (HCl, pH 3,5)

Nr.	Beizinhibitor	Menge [Gew. %]	Metallabtrag bei 30 °C [mg]		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
			Nach 1 h	Nach 24 h	
Vergleichsbeispiel 1	-	-	60	> 80	0
Vergleichsbeispiel 2	BDA	5	10	42	83
Beispiel 1	BDA - 2 EO	5	8	35	86
Beispiel 2	BDA - 2 PO	5	7	33	88
Vergleichsbeispiel 3	PA	5	16	68	73
Beispiel 4	PA - 2 PO	0,5	12	55	80
Beispiel 5	PA - 2 PO	1	8	25	86
Beispiel 6	PA - 2 PO	5	2	16	97
Beispiel 7	PA - 7 EO	5	14	65	77
Beispiel 8	PA - 2 EO	5	3	18	95

Tabelle 2: Test mit Lösung 2 (H₂SO₄, pH 1)

Nr.	Beizinhibitor	Menge [Gew. %]	Metallabtrag bei 30 °C [g]		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
			Nach 1 h	Nach 24 h	
Vergleichsbeispiel 4	-	-	1,2	> 5	0
Vergleichsbeispiel 5	BDA	2	0,4	1,5	67
Beispiel 9	BDA - 2 EO	1	0,3	1,2	75
Beispiel 10	BDA - 2 PO	1	0,2	0,9	83

Tabelle 3: Tests mit Lösung 1 (HCl, pH 3,5)

Nr.	Beizinhibitor		Komplexbildner		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
	Art	Menge [Gew. %]	Art	Menge [Gew. %]	
Vergleichsbeispiel 6	-	-	Nitritfressigsäure	1	- 60
Beispiel 11	PA-2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 12	PA-2 PO	0,5	Nitritfressigsäure	1	70
Beispiel 13	PA-2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 14	PA-2 EO	0,5	Nitritfressigsäure	1	50
Vergleichsbeispiel 7	-	-	EDTA	1	- 40
Beispiel 15	PA-2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 16	PA-2 PO	0,5	EDTA	1	70
Beispiel 17	PA-2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 18	PA-2 EO	0,5	EDTA	1	70

Tabelle 4: Tests mit Lösung 3 (H_3PO_4 , pH 3,5)

Nr.	Beizinhibitor		Komplexbildner		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
	Art	Menge [Gew. %]	Art	Menge [Gew. %]	
Vergleichsbeispiel 8	-	-	Methylglycindiessigsäure	1	-35
Beispiel 19	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 20	PA - 2 PO	0,5	Methylglycindiessigsäure	1	71
Beispiel 21	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 22	PA - 2 EO	0,5	Methylglycindiessigsäure	1	35
Vergleichsbeispiel 9	-	-	Nitritriessigsäure	1	-16
Beispiel 23	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 24	PA - 2 PO	0,5	Nitritriessigsäure	1	71
Beispiel 25	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 26	PA - 2 EO	0,5	Nitritriessigsäure	1	29
Vergleichsbeispiel 10	-	-	EDTA	1	-27
Beispiel 27	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 28	PA - 2 PO	0,5	EDTA	1	48
Beispiel 29	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 30	PA - 2 EO	0,5	EDTA	1	48

22

Tabelle 5: Test verschiedener Reiniger-, Beiz- oder Entkalkungsformulierungen

Beispiel Nr.	Lösung Nr.	Beizinhibitor	Komplexbildner		Metallabtrag bei 30°C [mg]
			Art	Menge [Gew.]	
Vergleichsbeispiel 11	4	BDA	-	-	0,015
Beispiel 31	4	PA - 2PO	-	-	0,005
Beispiel 32	4a	PA - 2PO	Methylglycindiessigsäure	0,2	0,003
Beispiel 33	4	PA - 2EO	-	-	0,012
Vergleichsbeispiel 12	5	BDA	-	-	0,480
Beispiel 34	5	PA - 2PO	-	-	0,068
Beispiel 35	5	PA - 2EO	-	-	0,195
Vergleichsbeispiel 13	6	BDA	-	-	0,105
Beispiel 36	6	PA - 2PO	-	-	0,010
Beispiel 37	6	PA - 2EO	-	-	0,090
Vergleichsbeispiel 14	7	BDA	-	-	0,015
Beispiel 38	7	PA - 2PO	-	-	0,090
Beispiel 39	7a	PA - 2PO	Methylglycindiessigsäure	0,2	0,075
Beispiel 40	7	PA - 2EO	-	-	0,110
Vergleichsbeispiel 15	8	BDA	-	-	1,710
Beispiel 41	8	PA - 2PO	-	-	0,613
Beispiel 42	8	PA - 2EO	-	-	0,620

23

Die Beispiele belegen, dass die erfindungsgemäß eingesetzten, alkoxylierten Beizinhibitoren erheblich besser inhibieren als Propargylalkohol oder Butindiol. Somit wurde nicht nur ein in ökologischer Hinsicht weniger bedenklicher Ersatz bereitgestellt, sondern sogar ein Ersatz mit besserer Wirkung. Dies gilt insbesondere für Stahloberflächen.

5

Darüber hinaus wirken sie überraschenderweise mit Komplexbildnern auf synergistische Art und Weise zusammen. Während der Komplexbildner alleine eingesetzt die Auflösung des Metalls sogar noch beschleunigt, bewirkt die Kombination aus Komplexbildner und Beizinhibitor noch eine stärkere Inhibierung als mit dem Beizinhibitor alleine.

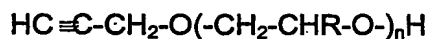
10

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen durch Behandlung der metallischen Oberfläche mit einer sauren wässrigen Zubereitung, welche mindestens eine Säure, einen Beizinhibitor sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zubereitung mindestens die folgenden Komponenten umfasst:

(a) 60 bis 99,99 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,

(b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkylalkoxylates der allgemeinen Formel



oder



wobei die Reste R jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl und die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 10 stehen,

(c) 0 bis 38 Gew. % eines oder mehrerer Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 3 stehen

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin 0,01 bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz umfasst.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin 0,01 bis 10 Gew. % mindestens eines wasserlöslichen, saure Gruppen umfassenden, mindestens zweizähligen, chelatbildenden Komplexbildners umfasst.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Komplexbildner zum Beizinhibitor 5:1 bis 1:10 beträgt

2

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge von Wasser und Säure 70 bis 99,99 Gew. % beträgt.
- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Zusammensetzung 3 bis 6 beträgt.
- 10 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säure um mindestens eine ausgewählt aus der Gruppe von Salzsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Phosphorsäure handelt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der metallischen Oberfläche um die Oberfläche von Eisen, Stahl, Zink, Messing oder Aluminium handelt.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Oberfläche um die Oberfläche eines Bandmetalles handelt.
- 20 11. Saure, wässrige Zusammensetzung zum Beizen metallischer Oberflächen, welche mindestens eine Säure, einen Beizinhibitor sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zubereitung mindestens die folgenden Komponenten umfasst:
- 25 (a) 60 bis 99,97 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
- (b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkinalkoxylates der allgemeinen Formel
- 30
$$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})_n\text{H}$$
- oder
- $$\text{H}(-\text{O}-\text{CHR}-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})_{n'}\text{H},$$
- 35 wobei die Reste R jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl und die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 10 stehen,
- (c) 0,01 bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz, sowie
- (d) 0,01 bis 10 Gew. % mindestens eines wasserlöslichen, saure Gruppen umfassenden, mindestens zweizähligen, chelatbildenden Komplexbildners.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zubereitung die folgende Zusammensetzung aufweist:

5

- (a) 70 bis 98,9 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
- (b) 0,1 bis 2 Gew. % Alkinalkoxylate,
- (c) 0,5 bis 15 Gew. % oberflächenaktive Substanz, sowie
- (d) 0,5 bis 10 Gew. % chelatbildender Komplexbildner.

Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen unter Verwendung von alkoxylierten Alkinolen

Zusammenfassung

5

Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen durch Behandlung der metallischen Oberfläche mit einer Zusammensetzung, welche Wasser, mindestens eine Säure, ein Alkinalkoxylat sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst. In einer bevorzugten Ausführung wird das Alkinalkoxylat zusammen mit einem Komplexbildner eingesetzt.

10